

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-246708

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
H05K 1/09

(21)Application number : 2001-040892

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.2001

(72)Inventor : SAKAYORI KATSUYA
MOMOSE TERUHISA
TOGASHI TOMOKO
UCHIYAMA TOMOAKI

(54) WET-ETCHED INSULATOR AND ELECTRONIC CIRCUIT COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulator as the insulation layer in a multilayered body in which generation of dust is suppressed at usage time, more specifically, an electronic circuit component applied with the insulator, especially a wireless suspension.

SOLUTION: The insulator, comprising one or more insulation unit layer and being etched by a wet process, is subjected to heat treatment following wet etching. The insulator exists principally as a multilayer insulation layer of a first inorganic substance layer - an insulation layer - a second inorganic substance layer or of an inorganic substance layer - an insulation layer, where the inorganic substance layer is removed at least partially, to expose the insulation layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The insulator characterized by coming to heat-treat it after wet etching of the insulator which can be etched according to wet process, and which carried out the laminating of the above insulating unit layer further is carried out.

[Claim 2] Said heat treatment is an insulator according to claim 1 which are 100 degrees C or more and 400 degrees C or less in temperature, and is performed within 0.01 seconds or more and 30 minutes.

[Claim 3] Said heat treatment is an insulator according to claim 1 or 2 performed under an inert atmosphere.

[Claim 4] Said heat treatment is an insulator according to claim 1 or 2 performed under reduced pressure of 10 to 2 or less Torrs.

[Claim 5] Claim 1 in which all the layers of said insulating unit layer contain an organic material thru/or the insulator of four given in any 1 term.

[Claim 6] For at least one layer of this unit layer, all the layers of said insulating unit layer are the insulators of four claim 1 in which an inorganic material is included further thru/or given in any 1 term, including an organic material.

[Claim 7] The insulator according to claim 5 or 6 said whose organic material is polyimide resin.

[Claim 8] Claim 1 whose at least one layer of said insulating unit layers is low expansibility polyimide not more than coefficients-of-linear-thermal-expansion 30ppm thru/or the insulator of seven given in any 1 term.

[Claim 9] Claim 1 which is the lamination which can be etched according to said wet process, and which the insulator which carried out the laminating of the above insulating unit layer further becomes from low expansibility polyimide-adhesive property polyimide with an adhesive polyimide-coefficients of linear thermal expansion of 30 ppm or less thru/or the insulator of eight given in any 1 term.

[Claim 10] The insulator of claim 1 thru/or the any 1 term publication of nine performed with the etching reagent with which said wet etching exceeds pH7.0.

[Claim 11] Claim 1 characterized by existing as an insulating layer of the layered product of the lamination which said insulator becomes from the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer or, and an inorganic layer-insulating layer, having removed this a part of inorganic layer [at least], and the insulating layer being exposed thru/or the insulator of ten given in any 1 term.

[Claim 12] The insulator according to claim 11 which is the matter with which said all inorganic layers performed surface treatment to copper or copper.

[Claim 13] The insulator according to claim 11 which is the matter with which said all inorganic layers performed surface treatment to alloy copper or alloy copper.

[Claim 14] The insulator according to claim 11 which is the matter with which said all inorganic layers performed surface treatment to stainless steel or stainless steel.

[Claim 15] The insulator according to claim 11 whose other layers one layer in said inorganic layer is the matter which performed surface treatment to stainless steel or stainless steel, and are the matter which performed surface treatment to copper or copper.

[Claim 16] The insulator according to claim 11 whose other layers one layer in said inorganic layer is the matter which performed surface treatment to stainless steel or stainless steel, and are the matter which performed surface treatment to alloy copper or alloy copper.

[Claim 17] The electronic-circuitry components with which it comes to apply the insulator of 16 claim 1 thru/or given in any 1 term as an insulating layer.

[Claim 18] The suspension for hard disk drives where it comes to apply the insulator of 16 claim 1 thru/or given in any 1 term as an insulating layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electronic-circuitry components etched and obtained by wet process in the layered product and this layered product suitable for etching by the wet process of two or more resin layers which constitute the insulating layer in the layered product which consists of lamination called the 1st inorganic layer (mainly metal layer)-insulating-layer-2nd inorganic layer or (mainly metal layer), and an inorganic layer (mainly metal layer)-insulating layer, especially the suspension for hard disk drives.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the miniaturization of a semiconductor package, the formation of many pins, the formation of a fine pitch, minimum-ization of electronic parts, etc. progressed quickly by fast development of semiconductor technology, and it rushed into the so-called time of high density assembly. In connection with it, multilayering and thin shape-ization are further advanced also for the printed-circuit board to double-sided wiring from single-sided wiring (Iwata, a original garden, an electronic ingredient, 35 (10), 53 (1996)).

[0003] After etching the metal layer on the substrate in lamination called a metal layer-insulating-layer-metal layer with an acidic solution like a ferric chloride and forming wiring, in order to take the flow between layers, it removes in the form of a request of an insulating layer in dry conditions, such as plasma etching and laser etching, and a wet condition, such as a hydrazine, (JP,6-164084,A), and there is the approach of connecting between wiring by plating, conductive paste, etc. among the pattern-formation approaches at the time of forming such wiring and a circuit. Moreover, after preparing an insulating layer in a desired form using photosensitive polyimide (JP,4-168441,A) etc., there is the approach (collection [of the 7th time research debate drafts of an electronics mounting institute] 1999 issuance) of forming wiring in the opening with plating etc. among the another pattern formation approaches.

[0004] By the flow of downsizing of an electric product in recent years, thin film-ization of each metal layer-macromolecule insulator layer is progressing, and it is used by thickness 100 micrometers or less in many cases, respectively. Thus, when wiring is produced with a thin film, curvature will be produced in wiring according to the difference of the coefficient of thermal expansion of a metal layer-macromolecule insulator layer.

[0005] If the thermal property of an insulating layer and a conductor layer understands such curvature sigma of a substrate, it is computable with a degree type (Miyaake, Miki, a Japanese east technical report, 35 (3), 1 (1997)).

[0006]

[Equation 1]

$$\sigma = \frac{3 l E_1 E_2}{2 h (E_1^2 + 14 E_1 E_2^2 + E_2^2)} \Delta \alpha \Delta T$$

[0007] E1: -- metaled elastic-modulus E2: -- the difference ΔT : temperature-gradient h: thickness l: wiring length of the coefficient of thermal expansion between the elastic-modulus $\Delta \alpha$: metal-insulating layers of an insulating layer -- by this formula, two sorts of an approach which reduce the coefficient-of-thermal-expansion difference of the approach 2. insulating layer which reduces the elastic modulus of 1. insulating layer as an approach, and a metal wiring layer which reduces the curvature of wiring can be considered.

[0008] In the approach of forming wiring, in order to reduce the curvature of a layered product to the layered product used in order to etch the metal layer in the layered product which consists of a configuration of the 1st metal layer-insulating-layer-2nd metal layer and to form wiring, the need of making the same coefficient of thermal expansion of a metal layer and an insulating layer is in it. Therefore, using the polyimide of low expansibility as an insulating layer of such a layered product is proposed (USP4,543,295, JP,55-18426,A, JP,52-25267,A).

[0009] However, since the polyimide of low expansibility generally is not thermoplasticity, it is lacking in an adhesive property with a metal layer, and it is difficult to acquire the adhesion force of being able to be equal to practical use. Then, it is known that adhesion will use good thermoplastic polyimide system resin and a good thermoplastic epoxy resin as an adhesive insulating layer between a metal layer and the insulating layer (core layer) of low expansibility polyimide to a metal layer (JP,7-58428,A).

[0010] If this thermoplastics has a large coefficient of thermal expansion and generally carries out a laminating to a metal, it will cause [of curvature] generating. Then, he is trying for curvature not to appear in a front face as the whole layered product because a metal and coefficient of thermal expansion make thickness of the near core insulating layer of low expansibility thicker than the thickness of a glue line. As an adhesive insulating layer is thin, to curvature, it is better, but an adhesive property will be spoiled if too thin. Moreover, at least, if the thickness which doubled the glue line of the upper and lower sides of a core layer is below one half of the thickness of a core layer, curvature will not come out, but it is ****. Therefore, as for the layered product processed into commercial electronic-circuitry components, let it be an ideal to form the sum of the thickness of an adhesive insulating layer by the minimum thickness which can maintain adhesion by having become below one half of the thickness of a core insulating layer in many cases (JP,01-245587,A).

[0011] Also in the hard disk drive included in it, the volume is increasing in connection with current and elongation with the rapid volume of a personal computer. A major product is changing to what is called wireless suspension in a hard disk drive where direct copper wiring is formed in the flat spring of the stainless steel for the response to the miniaturization from that by which the components called suspension which is supporting the head which reads the MAG connect copper wiring to stainless flat spring.

[0012] this wireless suspension -- the 1st metal layer -- what is produced using the layered product which consists of the - adhesive property insulating-layer-core insulating-layer-adhesive property insulating-layer-2nd metal layer is in use. What this layered product used for example, the 1st metal layer as the copper alloy foil, used the 2nd metal layer as the stainless steel foil, and made the insulating layer the adhesive insulating layer by which the laminating was carried out to both sides of a core insulating layer and this core insulating layer is mentioned. Since the wireless suspension using this layered product is a member which a fine oscillation joins from scanning the disk top which rotates at high speed, the adhesion reinforcement of wiring is dramatically important. Therefore, spec. severe in the wireless suspension using this layered product is called for.

[0013] Moreover, since a hard disk drive is equipment which records information, the advanced dependability over R/W of data is required and the contaminant and out gas which occur from a wireless suspension for that purpose, such as dust, must be reduced to the maximum extent.

[0014] The components called this wireless suspension have a method of producing two kinds, the additive process which mainly forms wiring by plating, and the subtractive process which forms wiring by etching copper foil. In the case of the subtractive process, although patterning of the polyimide which is an insulating layer is performed, the plasma-etching method by the dry process is used chiefly.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Polyimide system resin is used from the need that the adhesive insulating layer used for adhesion with the insulating layer (core insulating layer) of low expansibility and metal layer in the electronic-circuitry components which fill the above severe spec. secures advanced insulating dependability. In order to give an adhesive property to polyimide system resin, it is common to give thermoplasticity, but when the flexible structure where thermoplasticity is given is introduced in a polyimide frame, there are many to which chemical resistance becomes strong. Therefore, the polyimide resin which gave such an adhesive property serves as an inclination which is inferior in the etching fitness in wet process, and since it says that it is hard to etch by wet process compared with a core insulating layer, by the dry process using the plasma or laser, etching of an insulating layer is put in block and it is performing it.

[0016] Since the processing (sheet-fed type) for every Mr. ** is generally made to a processed material, and productivity is bad and equipment's is expensive, a dry process has the fault to which a production cost becomes very high. On the other hand, wet process is ** in which equipment cost also has the merit [since it can etch, productivity is high, and] of being cheap, in consecutive processing to a long object. However, in a wireless suspension, although it is easy to be etched, since an adhesive insulating layer is hard to be etched, an adhesive insulating layer came to have *****ed and it remains, and an etching configuration does not become beautiful, but etching nonuniformity occurs, and a core insulating layer has the problem of carrying out raising dust during the activity of a wireless suspension. Therefore, it has not realized to extent which can put wet process in practical use to the layered product for wireless suspensions currently asked for severe spec.

[0017] This invention Then, the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer, Or even if wet etching is performed, the insulator which exists as an insulating layer of the layered product of the lamination which consists of an inorganic layer-insulating layer There is no above mentioned inconvenience and it aims at the insulator as an insulating layer in the layered product by which raising dust was controlled at the time of an activity, the electronic-circuitry components with which this insulator was still more specifically applied, and offering a wireless suspension especially.

[0018]

[Means for Solving the Problem] This end face became strong and this invention persons found out that raising dust was controlled, when the insulator which exists as an insulating layer of the layered product of the lamination which consists of the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer or, and an inorganic layer-insulating layer as a result of repeating examination wholeheartedly heat-treated to the wet etching end face, even if wet etching was performed.

[0019] That is, this invention is an insulator characterized by coming to heat-treat it after wet etching of the insulator which can be etched according to wet process, and which carried out the laminating of the above insulating unit layer further is carried out.

[0020] An insulator's of this invention existence gestalt is characterized by mainly existing as an insulating layer of the layered product of the lamination which consists of the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer or, and an inorganic layer-insulating layer, having removed this a part of inorganic layer [at least], and the insulating layer being exposed.

[0021] It is useful electronic-circuitry components and that especially the insulator of this invention is applied as an insulating layer of the suspension for hard disk drives.

[0022] When wet etching of "the insulator which can be etched according to wet process" is carried out in this invention, the insulator with which a good etching configuration is acquired is meant, for example, the insulating unit layer more than a bilayer will serve as an etching configuration with a good insulating layer, if an insulating layer chooses each insulating unit layer which the ratio of the etching rate of each class at the time of wet etching says 6:1-1:1, and the thing that is within the limits of 4:1-1:1 preferably in the insulator by which the laminating is carried out, and has an etching rate within the limits of this. Therefore, since wet etching can also perform the layered product for wireless suspensions currently conventionally asked for severe spec. with a sufficient precision, compared with dry etching, application of wet etching with the sufficient productivity which can etch short-time is attained.

[0023] The mechanism by which the raising dust of the heat-treated insulator by this invention is

controlled is considered as follows. The wet etching of an insulating layer is explained taking the case of etching of the polyimide system resin in an alkali solution. Wet process hydrolyzes association (for example, ester bond etc.) which imide association and others in an insulator is easy to hydrolyze with the hydroxide ion. When an insulator is polyimide resin, polyimide low-molecular-weight-izes by hydrolysis, or it becomes amic acid, solubility increases, and it is eluted in an etching reagent.

[0024] On the other hand, it is what was not eluted in an etching reagent after patterning by wet process, and it is selectively decomposed among long chains, and it becomes amic acid or that to which it is not eluted in an etching reagent and molecular weight is small is considered that possibility of remaining in the end face of a pattern is high. Since activity is in the condition of being hard to carry out the reaction with other atoms with the low part cut by these hydrolysis, compared with the part to which the end face of a pattern is not exposed to the etching reagent, molecular weight is considered to be weak low in reinforcement, and this is considered to be the cause of raising dust.

[0025] If it heat-treats to such an etching end face that wet etching processing was carried out and became weak, it will be strengthened strongly. Since the amino group, the dicarboxyl radical, and amic acid of a chain in the low molecular weight compound which the reason was cut by said hydrolysis and generated tend [comparatively] to react with heat, these radicals react with heating, chains join together, and an etching end face is considered to have become firm.

[0026] According to such a mechanism, the effectiveness that omission and exfoliation take place selectively and raising dust is controlled in ***** produces the insulator with which this invention was heat-treated.

[0027] In this invention, since activation of the heat treatment is carried out in the dry condition to the field of an insulator and it is suitable for large quantity processing, it is advantageous.

[0028]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained concretely below.

[0029] The insulator in this invention in which wet etching is possible is an insulator which comes to carry out the laminating of the above insulating unit layer further, and the same of the end-face reinforcement effectiveness by heat treatment to the etching end face after wet etching is said of what an insulator becomes from the layered product more than a monolayer or a bilayer.

[0030] When the insulator of this invention is applied to electrical circuit components, the lamination of the insulator has the desirable laminated structure which consists of an adhesive insulating-layer-core insulating-layer-adhesive property insulating layer. If the insulator of this invention has a total of two layers of adhesive insulating layers at the table rear face and has the core insulating layer of a low expansion coefficient inside, since it controls generating of curvature that they are one fourth of the thickness of a core insulating layer, the thickness of an adhesive insulating layer will be desirable.

[0031] The insulating unit layer which is the configuration unit of the insulator of this invention is usually produced using an organic material. However, the inorganic material may be blended with at least one insulating unit layer among the insulating unit layers which constitute an insulator. Colloidal silica, a glass fiber, and other inorganic fillers are mentioned to this inorganic material.

[0032] Although it is desirable it to be desirable still more desirable that at least one layer of the insulating unit layers which constitute an insulator from a viewpoint that thermal resistance and insulation are excellent is polyimide resin, and for all to be polyimide resin as for the insulator of this invention, especially if an inorganic material is added by the resin which has thermal resistance and insulation, or this resin, it will not be limited, and is not based on the existence of imide association in resin.

[0033] The laminating of the insulator of this invention is carried out to the inorganic layer (mainly metal layer) which shows conductivity, and it can be used suitable for electronic-circuitry components, especially the suspension for hard disk drives. Therefore, it is desirable to curvature prevention that it is a value almost equivalent to the inorganic substance with which it is desirable to have the insulator of low expansibility, especially the layer of polyimide resin with an inorganic substance as for an insulator, and the laminating of the coefficient of thermal expansion is carried out from a viewpoint of curvature prevention of these electronic-circuitry components. As for the low expansibility in this case, coefficient

of thermal expansion says the thing of the matter 30 ppm or less. It is desirable for the difference between the coefficients of linear thermal expansion of at least one insulating unit layer which constitutes the insulator of this invention, and the coefficients of linear thermal expansion of said inorganic layer to be less than 15 ppm still more preferably. For example, low expansibility polyimide is preferably used for resin with these coefficients of linear thermal expansion.

[0034] In the insulator of this invention, to the resin used as an adhesive insulating layer, preferably, although the adhesive polyimide of 100 or more g/cm is mentioned, the adhesion force with adherend will not be limited especially if the same adhesive property, and thermal resistance and insulation are good resin, and it is not based on the existence of imide association. It is not limited especially although thermoplastic polyimide is mainly used for the adhesive insulating layer in the insulator of this invention. Moreover, since the adhesion force discovered with adhesive affinity with adherend may differ, the insulator of this invention needs to choose adhesive polyimide suitably according to the property required of the case where the classes of adherend differ, and adherend and the layered product which it comes to paste up. Therefore, when the laminating of the inorganic layer from which the class differed at the table rear face of an insulating layer, respectively is carried out, it is not necessary to necessarily use the adhesive polyimide of the same presentation as an ingredient of each adhesive insulating layer which touches each inorganic layer.

[0035] As long as each insulating unit layer of the insulator of this invention can maintain the reinforcement of the range which is satisfactory practically, what kind of molecular weight is sufficient as it. Although weight average molecular weight is especially based also on the molecular structure, generally 500000 or less [6000 or more] are desirable. It is 100000 or less [8000 or more] especially preferably. It is [be / molecular weight / 500000 or more] difficult to get in a uniform paint film, and an adhesive paint film with it is hard to be obtained or less by 6000. [bad membrane formation nature and] [uniform] In addition, the range of this molecular weight specifies the range of the molecular weight at the time of constituting an insulator using the resin of a macromolecule from the first, forms a layer using a low-molecular ingredient, and is not applied after that about the insulator produced with a means which carries out macromolecule quantification by heat treatment etc.

[0036] Moreover, the insulator of this invention may be fabricated in the condition of a solution by spreading, and may use another approach, for example, the independent thing of a film gestalt. Furthermore, you may make it the desired chemical structure by processing after shaping in the state of a precursor or its derivative.

[0037] When the insulator of this invention is applied to electronic-circuitry components, the lamination of the laminating ingredient of these electronic-circuitry components consists of the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer or, and an inorganic layer-insulating layer, and the insulator of this invention mainly exists as an insulating layer of this layered product. The manufacture approach of the layered product fabricates an insulating layer for the solution of the ingredient used as an insulator one or more layer spreading and by carrying out a laminating directly to an inorganic substance.

Furthermore, behind a laminating another inorganic substance also by the approach (the cast method) of producing by carrying out thermocompression bonding An adhesive insulating layer is formed in the core insulation film prepared beforehand. The approach of carrying out a laminating, and carrying out thermocompression bonding of the inorganic substance, and producing it up and down, (the film method) Or after forming an adhesive insulating layer on a film, if even the lamination of final layered products, such as the approach of forming an inorganic layer with vacuum evaporatio, a spatter, plating, etc., is the same, especially the production approach will not be limited.

[0038] The semi-conductor product in the layered product which exists the insulator of this invention into which the inorganic substance of an inorganic layer pointed out what is not the organic substance widely, for example, a metal metallurgy group oxide, single crystal silicon, and it were processed is mentioned. When the insulator of this invention is especially applied to the suspension for hard disk drives, since the property as a spring is the need, a laminating with copper foil and alloy copper foil used as high elasticity stainless steel a metal and wiring is desirable.

[0039] Fundamentally, if it is the insulating layer in a layered product by which raising dust was

controlled at the time of an activity even if the laminating of the insulator of this invention is carried out to what kind of inorganic layer about the insulating layer in a layered product by which wet etching was carried out, when it is made into a layered product, especially the class of inorganic layer will not be limited.

[0040] After the wet etching of the insulator of this invention forms an inorganic layer and a layered product, it may perform wet etching and may perform wet etching in front of a laminating. The following modes are mentioned to the insulator to which wet etching of this invention was carried out.

** Perform wet etching of an insulating film after pasting up the inorganic layer used as the substrate in which wiring was formed, to both sides of an insulating film.

** Paste up an insulating film, stick an inorganic layer on an insulating film front face after that, and carry out wet etching of the insulating film to an inorganic layer, after forming wiring on the substrate of an inorganic layer.

** Stick on an inorganic layer the insulating film which carried out wet etching beforehand.

[0041] Wet etching in this invention is usually performed by the TCHINGU liquid exceeding pH7.0, when an insulator is polyimide.

[0042] Although an alkali-amine system etching reagent which is indicated by JP,10-97081,A is mentioned and it can use suitably if the case where wet etching of the polyimide is carried out is taken for an example as an etching reagent to be used, it is not limited especially. It is specifically desirable that it is an alkaline water solution, and it is good for pH to use 11 or more basic drug solutions still more preferably nine or more preferably. Moreover, the alkali of an organic system is sufficient, the alkali of an inorganic system is sufficient, and two sorts of the mixed forms may be further used.

[0043] The 1st metal layer-insulating-layer-2nd metal layer for the high precision electronic-circuitry components for wireless suspensions etc. in this invention persons, Or its attention is paid to the place whose maximum ratio of the thickness of a core insulating layer and one layer each of adhesive insulating layers in the layered product of the lamination which consists of a metal layer-insulating layer which constitutes an insulating layer is 4:1. If it was an adhesive insulating layer with one fourth of the etching rates of the etching rate of a core insulating layer, since it would be etched by the same time amount, when the good configuration could be acquired, the assumption was formed and this was proved by experiment. If the ratio of the large thing of the etching rate of each insulating unit layer which constitutes an insulating layer, and a small thing is within the limits of 4:1-1:1 preferably within the limits of 6:1 thru/or 1:1, also in wet process, etching of the whole insulating layer will advance to homogeneity, and what has a good etching configuration will be obtained.

[0044] What times are substantially sufficient as the temperature which performs wet etching, and etchant should just be the temperature which demonstrates the engine performance as etchant. Since an etching rate will generally become late if temperature is low, it will boil, if temperature is high, and since workability is not good, it is more desirable [for 0 degree C - 110 degrees C is desirable, and], if especially etchant is a water solution that it is the range of 30 degrees C - 90 degrees C. In order to shorten a presser foot and etching time for change of the etchant presentation by evaporation of a component etc. still more preferably, it is good to perform wet etching at 50 degrees C - 90 degrees C.

[0045] It is desirable that heat treatment applied to the insulator of this invention is temperature to which general dehydration advances, and in order that 100 degrees C or more may be desirable and may specifically shorten time amount which heat treatment takes from a viewpoint of productivity, it is still more desirable to carry out above 180 degrees C. Moreover, in order to avoid disassembly of polyimide, heat-treating below 380 degrees C is desirable. If long duration heat treatment is performed in air at an elevated temperature 300 degrees C or more, it may become large about degradation generating [of lifting particle] polyimide on the contrary. Heat treatment time amount can be suitably adjusted in 0.01 seconds to 30 minutes according to processing temperature. Hardening of heat treatment is not discovered in case of time amount shorter than 0.01 seconds, and if it is 30 minutes or more, productivity will fall dramatically.

[0046] Especially although it lays on the approach of supplying to oven, the approach of letting the bottom of the nozzle out of which hot blast has come pass, and a hot plate or the method of moving a hot

plate top etc. is mentioned, it is not limited to the approach of heat treatment.

[0047] When applying the insulator of this invention to an electronic member, in order not to make wiring or a substrate corrode, heat-treating under an inert atmosphere is desirable, or since a result equivalent to heat treatment under an inert atmosphere is obtained even if an atmospheric pressure heat-treats on the reduced pressure conditions of 10 to 2 or less Torrs, it is desirable.

[0048] Generally formation of electronic-circuitry components electronic-circuitry components can be performed by the following approaches.

[0049] A photopolymer layer is formed in the conductive inorganic layer front face of a near layered product (the 1st inorganic layer-insulating-layer-2nd inorganic layer or, inorganic layer-insulating layer) to form a circuit in by spreading or lamination. The electromagnetic wave of the wavelength to which the mask with which the image of a desired pattern was drawn is stuck, and a photopolymer has sensibility on the formed photopolymer layer is irradiated. If it is a positive type photopolymer in a predetermined developer and is a negative-mold photopolymer about the sensitization section, the unexposed section will be made eluted and the image of a desired circuit will be formed on an inorganic layer. After making immersion or the metal which has exposed the solution by spraying on a substrate eluted in the solution in which a metal like a ferric-chloride water solution is dissolved for the thing of this condition, a photopolymer is exfoliated with predetermined exfoliation liquid and it considers as a circuit. Subsequently, the mask with which the image of a desired pattern was similarly drawn on the circuit formed in this surface of metal is stuck, and patterning of the insulating layer is carried out by wet process. Subsequently, it heat-treats to the insulating layer by which patterning was carried out.

[0050] A device, especially the suspensions for hard disk drives, such as a nozzle of semi-conductor associated parts, such as the distributing boards, such as a flexible printed circuit board, and CSP (chip scale package), and a toner jet printer, are mentioned to the electronic-circuitry components which can apply the layered product of this invention.

[0051]

[Example] The thermoplastic polyimide B used for the adhesive insulating layer by the side of the thermoplastic polyimide A and SUS used for the adhesive insulating layer by the side of etching sex-test copper and the low expansibility polyimide used for a core insulating layer were prepared. The etching reagent used for the etching trial is an alkali [by Toray Industries Engineering]-amine system polyimide etching reagent. TPE-3000 (trade name) was prepared.

[0052] 20 micrometers - 40 micrometers of thickness were coated with each of those resin on the bar coat on the 20-micrometer SUS304 foil of the thickness of 15cmx15cm magnitude, respectively, and each polyimide film was produced on SUS by adding heat treatment. After cutting down those spreading objects to die length of about 1.5cm, and 2cm of **** and giving a blemish to a core with a cutter knife, thickness was measured with the sensing-pin type thickness gage deck tuck, and it considered as early thickness. Then, polyimide etching reagent agitated by extent which can do an eddy with the magnetic stirrer adjusted by 80 degrees C The thickness of the same location as the location which was immersed and measured initial thickness for every time amount was measured with the deck tuck, what deducted the thickness after immersion from early thickness was made into the amount of film decreases, and TPE-3000 were asked for the etching rate. The result is shown in the following table 1.

[0053]

[A table 1]

サ ン プ ル	エッチングレート (μ m/min)
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA (銅側)	14.8
熱可塑性ポリイミドB (SUS側)	8.3

[0054] Each above-mentioned polyimide is used and it is SUS304. H-TA The layered product of the

lamination which consists of foil (20 micrometers in trade name, Nippon Steel Corp. make, thickness)-thermoplasticity polyimide B(thickness of 1.5 micrometers)-low expansibility polyimide (thickness of 14.5 micrometers)-thermoplasticity polyimide A(thickness of 1.5 micrometers)-rolling copper foil C7025 (18 micrometers in a trade name, the Olin Corp. make, thickness) was produced, and it used for the following experiments.

[0055] The mask of the SUS side was carried out, the dusting-characteristics assessment aforementioned layered product was dipped in the ferric-chloride solution, and copper foil was etched. thus, the exposed glue line side -- it was left at the temperature of 105 degrees C of the front face of a roll in the speed of 6.5 m/min, and the alkali development mold dry film resist with a thickness of 50 micrometers was left at the room temperature for 15 minutes after the lamination with the linear pressure of 2 - 4 kg/cm by the heat laminator. Then, it exposed two times 100 mJ/cm with the adhesion exposure machine using the predetermined mask. At the room temperature, 30 degrees C was developed in the water solution after neglect for 15 minutes Na₂ CO₃ 1% of the weight, and the dry film resist was developed for 40 seconds by 2kg of spray **. then, the object for polyimide stirred, so that it dried and the eddy was made with the magnetic stirrer at 70 degrees C -- when it dipped in etching-reagent TPE-3000 (a trade name, east rain zinnia ring company make) and the polyimide film was finely removed by the configuration of a mask, the dry film resist was exfoliated in 1kg of spray ** in ejection and a 50-degree C 3-% of the weight NaOH water solution, and the insulating layer was produced. Thus, it heat-treated by having supplied the obtained insulating layer to the clean oven by Tabai Espec Corp. for 10 minutes at 200 degrees C, and the amount of raising dust was measured in the following procedures about the sample before and behind that (let heat treatment before into Sample A, and let the heat treatment back be Sample B).

[0056] Distilled water (suppose below that it is blank) filtered beforehand and the fully washed beaker, and the pincette were prepared.

[0057] The insulating layer (four patterns each) chosen from each sample obtained at the above-mentioned process at random was put into the beaker, the blank of a constant rate was poured out, it placed into ultrasonic irradiation equipment, and the supersonic wave was irradiated for 1 minute (extract). The beaker was picked out from equipment by drawing after ultrasonic irradiation, and the sample was picked out with the pincettes. 30ml of extracts after taking out was set in the automatic particle measuring device for the liquids made from HIAC/ROYCO, attraction method semi auto sampling equipment, and the measuring device equipped with a laser diode light cutoff method sensor, and the amount of particle was measured. The result of having performed measurement same [without putting in a sample] was made into the blank value. Washing of a measuring device was performed for every measurement. What deducted the blank value from measured value was made into the sample measurement result. Measurement was performed 5 times per sample and the average was made into the final measurement result. The measured value of the sample A before heat treatment obtained as mentioned above and the sample B after heat treatment is shown in the following table 2. The amount of particle of each sample column shows the average of four patterns.

[0058]

[A table 2]

粒径 (μm)	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0.5 μm	7 1 0 0 0	5 6 0 0 0
1.0 μm	8 7 0 0	3 9 0 0
2.0 μm	3 3 0 0	2 3 0 0
3.0 μm	8 8 0	5 2 0
5.0 μm	3 0 0	1 9 0
10.0 μm	1 2 0	7 8
15.0 μm	5 2	2 0
25.0 μm	1 2	1

[0059] According to the table 2, it turns out that there are few amounts of raising dust than the sample A to which the direction of the sample B which heat-treated does not heat-treat.

[0060]

[Effect of the Invention] Since heat treatment is performed to the insulating layer in which patterning was carried out by wet process according to the insulator of this invention, even if it carries out ultrasonic irradiation of the end face of the insulating layer in contact with an etching reagent, raising dust is controlled, and refining of the front face is carried out. Therefore, when the insulator of this invention is applied to electronic-circuitry components, it becomes what has few raising dust, and the dependability of the electronic-circuitry components which applied wet process is raised. Since the pattern with an area of the insulating layer from which especially the suspension for hard disk drives is removed by etching detailed large moreover is needed, the effectiveness which applies wet etching is size, but since the insulator of this invention is raising the dependability of wet etching, it is suitable for the insulating layer of the suspension for hard disk drives.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-246708

(P2002-246708A)

(43) 公開日 平成14年 8 月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 3 0	H 0 5 K 1/03	6 3 0 E 4 E 3 5 1
1/09		1/09	A

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-40892(P2001-40892)

(22) 出願日 平成13年 2 月16日 (2001. 2. 16)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 坂寄 勝哉

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 百瀬 輝寿

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100099139

弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウェットエッチングされた絶縁体及び電子回路部品

(57) 【要約】

【課題】 使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供する。

【解決手段】 ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後に熱処理して得られた絶縁体である。該絶縁体は、第1無機物層-絶縁層-第2無機物層、又は、無機物層-絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後に熱処理されてなることを特徴とする絶縁体。

【請求項2】 前記熱処理は100℃以上、400℃以下の温度で、0.01秒以上且つ30分以内で行われたものである請求項1記載の絶縁体。

【請求項3】 前記熱処理は不活性雰囲気下で行われたものである請求項1又は2記載の絶縁体。

【請求項4】 前記熱処理は10⁻²Torr以下の減圧下で行われたものである請求項1又は2記載の絶縁体。

【請求項5】 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含む請求項1乃至4の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項6】 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含み、且つ該ユニット層の少なくとも1層はさらに無機材料を含む請求項1乃至4の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項7】 前記有機材料がポリイミド樹脂である請求項5又は6記載の絶縁体。

【請求項8】 前記絶縁ユニット層の少なくとも一層が線膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミドである請求項1乃至7の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項9】 前記ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、接着性ポリイミド-線膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミド-接着性ポリイミドからなる層構成である請求項1乃至8の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項10】 前記ウェットエッチングがpH7.0を超えるエッチング液で行われたものである請求項1乃至9の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項11】 前記絶縁体が、第1無機物層-絶縁層-第2無機物層、又は、無機物層-絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする請求項1乃至10の何れか1項記載の絶縁体。

【請求項12】 前記無機物層の全てが銅又は銅に表面処理を施した物質である請求項11記載の絶縁体。

【請求項13】 前記無機物層の全てが合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である請求項11記載の絶縁体。

【請求項14】 前記無機物層の全てがステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質である請求項11記載の絶縁体。

【請求項15】 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅又は、銅に表面処理を施した物質である請求項11記載の絶縁体。

【請求項16】 前記無機物層のうち一層がステンレス

又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である請求項11記載の絶縁体。

【請求項17】 請求項1乃至16の何れか1項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる電子回路部品。

【請求項18】 請求項1乃至16の何れか1項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなるハードディスクドライブ用サスペンション。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、第1無機物層（主として金属層）-絶縁層-第2無機物層（主として金属層）、又は無機物層（主として金属層）-絶縁層という層構成からなる積層体における絶縁層を構成する複数の樹脂層のウェットプロセスによるエッチングに適した積層体及び該積層体をウェットプロセスでエッチングを行って得られた電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体技術の飛躍的な発展により半導体パッケージの小型化、多ピン化、ファインピッチ化、電子部品の極小化などが急速に進み、いわゆる高密度実装の時代に突入した。それに伴い、プリント配線基板も片面配線から両面配線へ、さらに多層化、薄型化が進められている（岩田，原園，電子材料，35（10），53（1996））。

【0003】そのような配線・回路を形成する際のパターン形成方法には、金属層-絶縁層-金属層という層構成における基板上的金属層を塩化第二鉄のような酸性溶液でエッチングし、配線を形成した後、層間の導通をとるために、プラズマエッチング、レーザーエッチング等のドライ状態や、ヒドラジン等のウェット状態で絶縁層を所望の形に除去し（特開平6-164084号公報）、めっきや導電ペースト等で配線間をつなぐ方法がある。また、別のパターン形成方法には、感光性ポリイミド（特開平4-168441号公報）などを用いて絶縁層を所望の形に設けた後に、その空隙にめっきで配線を形成する方法（エレクトロニクス実装学会第7回研究討論会予稿集 1999年発行）などがある。

【0004】近年の電気製品のダウンサイジングの流れにより、金属層-高分子絶縁体層それぞれの薄膜化が進んでおり、それぞれ100μm以下の膜厚で用いられることが多い。このように薄膜で配線を作製した際、金属層-高分子絶縁体層の熱膨張係数の差により、配線に反りを生じてしまう。

【0005】このような基板の反り σ は、絶縁層および導体層の熱的性質がわかれば、次式により算出できる（宮明，三木，日東技報，35（3），1，（1997））。

【0006】

【数1】

$$\sigma = \frac{31E_1E_2}{2h(E_1^2 + 14E_1E_2 + E_2^2)} \Delta\alpha\Delta T$$

【0007】E1：金属の弾性率

E2：絶縁層の弾性率

 $\Delta\alpha$ ：金属-絶縁層間の熱膨張係数の差 ΔT ：温度差

h：膜厚1：配線長

この式により、配線の反りを低減させる方法として、

1. 絶縁層の弾性率を低減する方法
2. 絶縁層と金属配線層の熱膨張率差を低減する方法

の2種が考えられる。

【0008】配線を形成する方法において、第1金属層-絶縁層-第2金属層という構成からなる積層体における金属層をエッチングして配線を形成するために用いられる積層体に、積層体の反りを低減する為、金属層と絶縁層との熱膨張率を同じにする必要がある。そのため、このような積層体の絶縁層として低膨張性のポリイミドを用いることが提案されている（USP4,543,295、特開昭55-18426号公報、特開昭52-25267号公報）。

【0009】しかし、低膨張性のポリイミドは一般に熱可塑性ではないため、金属層との接着性に乏しく、実用に耐えうるような密着力を得るのは困難である。そこで、金属層に対して密着性が良好な熱可塑性のポリイミド系樹脂やエポキシ樹脂を、金属層と低膨張性ポリイミドの絶縁層（コア層）の間に接着性絶縁層として用いることが知られている（特開平7-58428号公報）。

【0010】該熱可塑性樹脂は一般に熱膨張率が大きく、金属と積層すると反りの発生の原因となる。そこで、金属と熱膨張率が近い低膨張性のコア絶縁層の厚みを、接着層の厚みより厚くすることで積層体全体として反りが表面に現れないようにしている。接着性絶縁層は薄ければ薄いほど反りに対してはいいが、薄すぎると接着性が損なわれる。また少なくとも、コア層の上下の接着層を合わせた厚みがコア層の厚みの半分以下であれば、反りが出ずらい。そのため、市販の電子回路部品用に加工される積層体は、接着性絶縁層の厚みの和がコア絶縁層の厚みの半分以下になっている場合が多く、密着性を保てる最低限の膜厚で形成されていることが理想とされている（特開平01-245587）。

【0011】現在、パーソナルコンピュータの生産量の急激な伸びに伴い、それに組み込まれているハードディスクドライブもまた生産量が増大している。ハードディスクドライブにおける、磁気を読み取るヘッドを支持しているサスペンションといわれる部品は、ステンレスの板ばねに、銅配線を接続するものから、小型化への対応のためステンレスの板ばねに直接銅配線が形成されているワイヤレスサスペンションといわれるものへと主製

品が移り変わりつつある。

【0012】該ワイヤレスサスペンションは、第1金属層-接着性絶縁層-コア絶縁層-接着性絶縁層-第2金属層からなる積層体を用いて作製されているものが主流である。該積層体は、例えば、第1金属層を銅の合金箔、第2金属層をステンレス箔とし、絶縁層を、コア絶縁層と該コア絶縁層の両面に積層された接着性絶縁層としたものが挙げられる。該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、高速で回転するディスク上をスキャンすることから細かな振動が加わる部材であるため、配線の密着強度は非常に重要である。したがって、該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、厳しいスペックが求められている。

【0013】また、ハードディスクドライブは情報を記録する装置であるので、データの読み書きに対する高度な信頼性が要求され、そのためにはワイヤレスサスペンションから発生する塵などのごみ及びアウトガスを最大限に減らさなければならない。

【0014】該ワイヤレスサスペンションと呼ばれる部品は、主にメッキにより配線を形成するアディティブ法と、銅箔をエッチングすることで配線を形成するサブトラクティブ法の2種類の作製法がある。サブトラクティブ法の場合、絶縁層であるポリイミドのパターニングを行うのに、専らドライプロセスによるプラズマエッチング法が用いられている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記のような厳しいスペックを満たす電子回路部品における低膨張性の絶縁層（コア絶縁層）と金属層との接着に用いられる接着性絶縁層は高度の絶縁信頼性を確保する必要性からポリイミド系樹脂が用いられている。ポリイミド系樹脂に接着性を持たせる為には、熱可塑性を与えるのが一般的ではあるが、熱可塑性を与えるような柔軟な構造をポリイミド骨格内に導入すると耐薬品性が強くなるものが多い。したがって、このような接着性を持たせたポリイミド樹脂はウェットプロセスにおけるエッチング適性が劣る傾向となり、コア絶縁層に比べてウェットプロセスでエッチングしにくいという理由から、プラズマやレーザーを用いたドライプロセスで絶縁層のエッチングを一括して行なっている。

【0016】ドライプロセスは被処理物に対して一般的に枚様毎の処理（枚様式）がなされるため、生産性が悪く、また装置も高価なため生産コストが非常に高くなってしまふ欠点がある。一方、ウェットプロセスは、長尺物に対して連続処理にてエッチングが可能であるため生産性が高く、装置コストも安いというメリットがある。しかしながら、ワイヤレスサスペンションにおいては、コア絶縁層はエッチングされやすいが、接着性絶縁層がエッチングされにくいいため、接着性絶縁層が張り出したようになって残り、エッチング形状がきれいになら

ず、エッチングムラが発生し、ワイヤレスサスペンションの使用中に発塵するという問題がある。したがって、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体に対してはウエットプロセスが実用化できる程度には実現していない。

【0017】そこで、本発明は、第1無機物層—絶縁層—第2無機物層、又は、無機物層—絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッチングが施されても、前記した不都合がなく、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、第1無機物層—絶縁層—第2無機物層、又は、無機物層—絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッチングが施されても、ウエットエッチング端面に熱処理を施せば、該端面が堅固になり、発塵が抑制されることを見出した。

【0019】即ち、本発明は、ウエットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウエットエッチングされた後に熱処理されてなることを特徴とする絶縁体である。

【0020】本発明の絶縁体の存在形態は、第1無機物層—絶縁層—第2無機物層、又は、無機物層—絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする。

【0021】本発明の絶縁体は、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層として適用されることが有用である。

【0022】本発明において「ウエットプロセスによってエッチング可能な絶縁体」とは、ウエットエッチングした場合に良好なエッチング形状が得られる絶縁体を意味し、例えば、絶縁層が二層以上の絶縁ユニット層が積層されている絶縁体では、ウエットエッチング時の各層のエッチングレートの比が6:1~1:1、好ましくは4:1~1:1の範囲内にあるものをいい、この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウエットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能な生産性のよいウエットエッチングの適用が可能になる。

【0023】本発明による熱処理された絶縁体の発塵が抑制されるメカニズムは次のように考えられる。絶縁層のウエットエッチングについて、アルカリ溶液でのポリイミド系樹脂のエッチングを例にとりて説明する。ウエ

ットプロセスは、水酸化物イオンにより絶縁体におけるイミド結合その他の加水分解されやすい結合（例えばエステル結合等）を加水分解するものである。絶縁体がポリイミド樹脂である場合にはポリイミドが加水分解により低分子量化し、または、アミック酸となり溶解性が増しエッチング液に溶出する。

【0024】一方、ウエットプロセスによるパターンニング後に、エッチング液に溶出しなかったもので長い分子鎖のうち部分的に分解されアミック酸となったり、エッチング液に溶出しにくいもので分子量が小さくなっているものが、パターンの端面に残存している可能性が高いと考えられる。これら、加水分解によって切断された部位は、活性が低く他の原子との反応はしにくい状態にある為、パターンの端面は、エッチング液にさらされていない部位に比べると、分子量が低く強度的にもろくなっていると考えられ、これが発塵の原因と考えられる。

【0025】このようなウエットエッチング処理されてもろくなったエッチング端面に熱処理を施すと、堅固に強化される。その理由は、前記加水分解により切断されて生成した低分子量化合物中の分子鎖のアミノ基、ジカルボキシル基及びアミック酸が熱により比較的反応しやすいので、加熱によりこれらの基が反応して分子鎖同士が結合し、エッチング端面が強固になったものと考えられる。

【0026】このようなメカニズムにより、本発明の熱処理された絶縁体は、部分的に脱落や剥離が起こりずくなり、発塵が抑制される効果が生じる。

【0027】本発明において、熱処理は、絶縁体の面に対してドライ状態で活性化処理するものであり、大量処理に適しているのが有利である。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に本発明について具体的に説明する。

【0029】本発明におけるウエットエッチング可能な絶縁体は、一層以上の絶縁ユニット層を積層してなる絶縁体であり、ウエットエッチング後のエッチング端面に対する熱処理による端面補強効果は、絶縁体が単層でも二層以上の積層体からなるものでも同様である。

【0030】本発明の絶縁体が電気回路部品に適用される場合には、その絶縁体の層構成は、接着性絶縁層—コア絶縁層—接着性絶縁層からなる積層構造が好ましい。本発明の絶縁体が表裏面に接着性絶縁層を計2層有し、内部に低膨張率のコア絶縁層を有するものであるならば、接着性絶縁層の厚みはコア絶縁層の1/4の厚みであることが反りの発生を抑制するので望ましい。

【0031】本発明の絶縁体の構成単位である絶縁ユニット層は、通常、有機材料を用いて作製される。しかしながら、絶縁体を構成する絶縁ユニット層のうち少なくとも一つの絶縁ユニット層に無機材料が配合されているのもよい。該無機材料には、例えば、コロイダルシリカ、

ガラス繊維、その他の無機フィラーが挙げられる。

【0032】本発明の絶縁体は、耐熱性及び絶縁性が優れるという観点から、絶縁体を構成する絶縁ユニット層の少なくとも一層がポリイミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは全てがポリイミド樹脂であることが望ましいが、耐熱性及び絶縁性を有する樹脂、或いは該樹脂に無機材料が添加されたものであれば特に限定されず、樹脂中のイミド結合の有無によらない。

【0033】本発明の絶縁体は、導電性を示す無機物層（主として金属層）と積層されて、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに好適に利用できる。したがって、該電子回路部品の反り防止の観点から、絶縁体は低膨張性の絶縁体、特にポリイミド樹脂の層を有することが好ましく、その熱膨張率は積層される無機物とほぼ同等の値であることが反り防止に好ましい。この場合の低膨張性とは、熱膨張率が30ppm以下の物質のことをいう。さらに好ましくは、本発明の絶縁体を構成する少なくとも1つの絶縁ユニット層の線熱膨張率と前記無機物層の線熱膨張率との差異が15ppm以内であることが望ましい。該線熱膨張率を持つ樹脂には、例えば、低膨張性ポリイミドが好ましく用いられる。

【0034】本発明の絶縁体において、接着性絶縁層として用いられる樹脂には、好ましくは被着体との密着力が100g/cm以上の接着性ポリイミドが挙げられるが、同様な接着性、及び耐熱性及び絶縁性が良好な樹脂であれば特に限定されず、イミド結合の有無によらない。本発明の絶縁体における接着性絶縁層には主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。また、本発明の絶縁体は被着体との接着性の相性により発現する密着力が異なる場合があるので、被着体の種類が異なる場合や、被着体と接着されてなる積層体に要求される特性に応じて、接着性ポリイミドを適宜選択する必要がある。したがって、絶縁層の表裏面にそれぞれ種類の異なる無機物層が積層される場合には、各無機物層に接する各接着性絶縁層の材料として必ずしも同一の組成の接着性ポリイミドを用いる必要はない。

【0035】本発明の絶縁体の各絶縁ユニット層は、実用上問題ない範囲の強度を保てれば、どのような分子量でも良い。特に、重量平均分子量が、その分子構造にもよるが一般に6000以上500000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上100000以下である。分子量が500000以上であると、均一な塗膜を得難く、6000以下では成膜性が悪く均一な接着性の塗膜が得られにくい。なおこの分子量の範囲は、もともと高分子の樹脂を用いて絶縁体を構成した場合の分子量の範囲を規定するものであり、低分子材料を用いて層を形成し、その後、熱処理等によって高分子量化させるような手段で作製された絶縁体に関しては、適用されない。

【0036】また、本発明の絶縁体は溶液の状態で塗布により成形されてもよいし、別な方法、例えば、独立したフィルム形態のものを用いてもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で成形後に処理を行うことにより所望の化学構造にしてもよい。

【0037】本発明の絶縁体が、電子回路部品に適用される場合には、該電子回路部品の積層材料の層構成は、第1無機物層—絶縁層—第2無機物層、又は、無機物層—絶縁層からなり、本発明の絶縁体は該積層体の絶縁層として主として存在する。その積層体の製造方法は無機物に直接、絶縁体となる材料の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を成形し、さらにもう一方の無機物を積層後、熱圧着することにより作製する方法（キャスト法）でも、予め用意されたコア絶縁フィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に無機物を積層し熱圧着して作製する方法（フィルム法）または、接着性絶縁層をフィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で無機物層を形成する方法等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法は特に限定するものではない。

【0038】本発明の絶縁体が存在する積層体における、無機物層の無機物とは広く有機物ではないものを指し、たとえば、金属や金属酸化物、単結晶シリコンやそれを加工した半導体製品等が挙げられる。特に、本発明の絶縁体がハードディスクドライブ用サスペンションに適用される場合には、バネとしての特性が必要なことからステンレス等の高弾性な金属と配線となる銅箔や合金銅箔との積層が好ましい。

【0039】基本的には本発明の絶縁体は積層体におけるウェットエッチングされた絶縁層に関するものであり、積層体としたときにいかなる無機物層と積層されていようと、使用時に発塵が抑制された、積層体における絶縁層であれば、無機物層の種類は特に限定されない。

【0040】本発明の絶縁体のウェットエッチングは、無機物層と積層体を形成した後に、ウェットエッチングを行っても良いし、積層前にウェットエッチングを行っても良い。本発明のウェットエッチングされた絶縁体には次のような態様が挙げられる。

① 絶縁フィルムの両面に対して、配線を形成した基板となる無機物層を接着した後、絶縁フィルムのウェットエッチングを行う。

② 無機物層の基板上に配線を形成した後に、絶縁フィルムを接着し、その後、絶縁フィルム表面上に無機物層を貼り付け、無機物層と絶縁フィルムをウェットエッチングする。

③ 予めウェットエッチングした絶縁フィルムを無機物層へ貼り付ける。

【0041】本発明におけるウェットエッチングは、絶縁体がポリイミドである場合には、通常、pH7.0を

超えるエッチング液で行われる。

【0042】用いるエッチング液としては、ポリイミドをウェットエッチングする場合を例にとると特開平10-97081号公報に開示されるようなアルカリアミン系エッチング液等が挙げられ、好適に利用できるが、特に限定されない。具体的には、アルカリ性の水溶液であることが望ましく、好ましくはpHが9以上、さらに好ましくは11以上の塩基性薬液を用いることがよい。また、有機系のアルカリでもよいし無機系のアルカリでもよく、更にその2種の混合形でよい。

【0043】本発明者らはワイヤレスサスペンション用等の高精密度電子回路部品用の第1金属層-絶縁層-第2金属層、又は、金属層-絶縁層からなる層構成の積層体における、絶縁層を構成するコア絶縁層と接着性絶縁層各1層の厚みの最大比が4:1であるところに着目し、コア絶縁層のエッチングレートの1/4のエッチングレートを持つ接着性絶縁層であれば、同じ時間でエッチングされる為、良好な形状を得られると仮説を立て、実験によりこれを証明した。絶縁層を構成する各絶縁ユニット層のエッチングレートの大きいものと小さいものとの比が、6:1乃至1:1の範囲内、好ましくは4:1~1:1の範囲内であれば、ウェットプロセスにおいても絶縁層全体のエッチングが均一に進行しエッチング形状の良好なものが得られる。

【0044】ウェットエッチングを行う温度は実質的に何度でも良く、エッチャントがエッチャントとして性能を発揮する温度であればよい。特にエッチャントが水溶液であれば、0℃~110℃の間が好ましく、温度が低いと一般にエッチングレートが遅くなるため、また、温度が高いと沸騰したりして作業性が良くないので、30℃~90℃の範囲であるのがより好ましい。さらに好ましくは成分の蒸発等によるエッチャント組成の変化を抑さえ、且つ、エッチング時間を短縮させるために、50℃~90℃でウェットエッチングを行うのが良い。

【0045】本発明の絶縁体に適用される熱処理とは一般の脱水反応が進行する温度であることが好ましく、具体的には100℃以上が好ましい。また、生産性の観点から熱処理に要する時間を短くする為に、180℃以上で行うのがさらに好ましい。また、ポリイミドの分解を避ける為に380℃以下で熱処理を行うのが好ましい。300℃以上の高温で長時間熱処理を空気中で行くと、ポリイミドがかえって劣化を起しパーティクルの発生が大きくなる場合もある。熱処理時間は、処理温度に応じて0.01秒から30分の間で適宜調整できる。0.01秒より短い時間だと熱処理の硬化が発現せず、30分以上だと生産性が非常に低下する。

【0046】熱処理の方法には、オーブンに投入する方法、熱風が出ているノズルの下を通す方法、ホットプレート上に載置したり、ホットプレート上を移動させる方法等が挙げられるが特に限定されない。

【0047】本発明の絶縁体を電子部材に適用する場合は、配線や基板を腐食させない為に、不活性雰囲気下で熱処理を行うのが好ましく、或いは、気圧が 10^{-2} Torr以下の減圧条件で熱処理を行っても不活性雰囲気下での熱処理と同等の結果が得られるので好ましい。

【0048】電子回路部品

電子回路部品の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

【0049】回路を形成したい側の積層体(第1無機物層-絶縁層-第2無機物層、又は、無機物層-絶縁層)の導電性無機物層表面に感光性樹脂層を塗布又はラミネートによって形成する。形成された感光性樹脂層上に、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を無機物層上に形成する。この状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬又は、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させウェットプロセスで絶縁層をパターニングする。次いで、パターニングされた絶縁層に対して、熱処理を行う。

【0050】本発明の積層体が適用できる電子回路部品には、例えば、フレキシブルプリント基板等の配線盤、CSP(チップスケールパッケージ)等の半導体関連部品、トナージェットプリンタのノズル等のデバイス、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションが挙げられる。

【0051】

【実施例】エッチング性試験

銅側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドA、SUS側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドBと、コア絶縁層に使用する低膨張性ポリイミドを用意した。エッチング試験に用いたエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリアミン系ポリイミドエッチング液 TPE-3000(商品名)を用意した。

【0052】それらの各樹脂をそれぞれ、15cm×15cmの大きさの膜厚の20μmのSUS304箔上にバーコートで膜厚20μm~40μmにコーティングし、熱処理を加えることで、SUS上に各ポリイミド膜を作製した。それらの塗布物を長さ約1.5cm、幅約2cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計デックタックにて測定し、初期の膜厚とした。その後、80℃に調節されたマグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液を TPE-3000に、浸漬し時間毎に初期膜厚を測定した場所と同じ場所の膜厚をデッ

クタクにて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を差し引いたものを、膜減り量とし、エッチングレートを求めた。その結果を下記の表1に示す。

*【0053】
【表1】

サ ン プ ル	エッチングレート ($\mu\text{m}/\text{min}$)
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA (銅側)	14.8
熱可塑性ポリイミドB (SUS側)	8.3

【0054】上記各ポリイミドを用いてSUS304 H-TA 箔 (商品名、新日本製鉄 (株) 製、厚さ20 μm) - 熱可塑性ポリイミドB (厚み1.5 μm) - 低膨張性ポリイミド (厚み14.5 μm) - 熱可塑性ポリイミドA (厚み1.5 μm) - 圧延銅箔C7025 (商品名、オーリン社製、厚さ18 μm) からなる層構成の積層体を作製し、以下の実験に用いた。

【0055】発塵性評価

前記積層体を、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。このようにして露出させた接着層面に厚み50 μm のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを熱ラミネーターにより、6.5 m/min の速さで、ロールの表面の温度105℃で、2~4 Kg/cm の線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。その後、所定のマスクを用いて密着露光機で100 mJ/cm^2 露光した。室温で15分間放置後、 Na_2CO_3 1重量%水溶液で、30℃、スプレー圧2 Kg で40秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、70℃でマグネチックスターラーで渦がでるほど攪拌したポリイミド用エッチング液TPE-3000 (商品名、東レエンジニアリング社製) に浸漬し、マスクの形状にきれいにポリイミド膜が除去された時点で、取り出し、50℃の3重量% NaOH 水溶液で、スプレー圧1 Kg でドライフィルムレジストを剥離して絶縁層を作製した。このようにして得られた絶縁層をタバイエスベック社製クリーンオープンに200℃で※

※10分間投入して熱処理を行い、その前後のサンプル (熱処理前をサンプルA、熱処理後をサンプルBとする) について以下の手順で、発塵量を測定した。

【0056】予めろ過した蒸留水 (以下ブランクとする) 及び十分に洗浄したビーカー、ピンセットを準備した。

【0057】上記工程で得られた各サンプルから無作為に選んだ絶縁層 (各4パターン分) を、ビーカーに入れ、一定量のブランクを注ぎ、超音波照射装置内に置き、超音波を1分間照射した (抽出)。超音波照射後、装置からビーカーを取出し、サンプルをピンセットで取り出した。取り出した後の抽出液30 ml を、HIA C/ROYCO社製液体用自動微粒子測定装置、吸引方式セミオートサンプリング装置、レーザーダイオード光遮断方式センサを装備した測定装置にセットし、パーティクル量を測定した。サンプルを入れずに同様の測定を行った結果をブランク値とした。測定装置の洗浄は測定毎に行った。測定値からブランク値を差し引いたものをサンプル測定結果とした。測定は、一つのサンプルあたり5回行い、その平均値を最終測定結果とした。上記のようにして得られた熱処理前サンプルAと熱処理後サンプルBの測定値を下記の表2に示す。各サンプル欄のパーティクル量は4パターンの平均を示す。

【0058】

【表2】

粒径 (μm)	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0.5 μm	71000	56000
1.0 μm	8700	3900
2.0 μm	3300	2300
3.0 μm	880	520
5.0 μm	300	190
10.0 μm	120	78
15.0 μm	52	20
25.0 μm	12	1

【0059】表2によれば、熱処理を行ったサンプルBの方が熱処理を行わないサンプルAよりも発塵量が少ないことが分かる。

★【0060】

【発明の効果】本発明の絶縁体によれば、ウェットプロセスによりパターンニングされた絶縁層に、熱処理が行わ

れているので、エッチング液に接触した絶縁層の端面は超音波照射しても発塵が抑制されており、表面が改質されている。したがって、本発明の絶縁体を電子回路部品に適用した場合には、発塵の少ないものとなり、ウエットプロセスを適用した電子回路部品の信頼性を高める。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションは、エ

ッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされていることから、ウエットエッチングを適用する効果が大であるが、本発明の絶縁体はウエットエッチングの信頼性を高めているので、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 富樫 智子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 内山 倫明

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4E351 AA04 BB01 CC18 DD04 DD19
EE18 GG20